

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-272637  
(43)Date of publication of application : 26.09.2003

---

(51)Int.CI.  
H01M 4/86  
H01M 8/02  
H01M 8/10

---

(21)Application number : 2002-070239  
(22)Date of filing : 14.03.2002  
(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD  
(72)Inventor : ENDO EIJI  
TERASONO SHINJI  
HARDIYANTO WIDJAJA

---

**(54) ELECTRODE JUNCTION BODY FOR SOLID POLYMER FUEL CELL**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an electrode junction body for a solid polymer fuel cell with sustained output characteristics for a long period of time with drying restrained even when gas supplied is not humidified well.

**SOLUTION:** With the electrode junction body for the solid polymer fuel cell provided with an anode, a cathode, and an ion exchange membrane arranged between the anode and the cathode, inorganic compound such as an inorganic ion exchanger and an inorganic phosphate with an angle of contact of 10° or lower to water is made included in the anode and/or the cathode.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-272637

(P2003-272637A)

(43)公開日 平成15年9月26日 (2003.9.26)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 M 4/86  
8/02  
8/10

識別記号

F I

H 0 1 M 4/86  
8/02  
8/10

テマコード(参考)

B 5 H 0 1 8  
E 5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2002-70239(P2002-70239)

(22)出願日 平成14年3月14日 (2002.3.14)

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72)発明者 遠藤 栄治

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72)発明者 寺園 真二

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72)発明者 ハルディヤント ウイジャヤ

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体高分子型燃料電池用膜電極接合体

(57)【要約】

【課題】供給するガスの加湿が低くても乾燥が抑制され、長期にわたって安定した出力特性を維持できる固体高分子型燃料電池用膜電極接合体の提供。

【解決手段】アノード及びカソードと、アノードとカソードとの間に配置されるイオン交換膜とを備える固体高分子型燃料電池用膜電極接合体において、アノード及び／又はカソードに、例えば無機イオン交換体、無機リン酸塩等の、水との接触角が10度以下である無機化合物を含有させる。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】アノード及びカソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置されるイオン交換膜とを備える固体高分子型燃料電池用膜電極接合体において、前記アノード及び／又は前記カソードには、水との接触角が10度以下である無機化合物が含まれることを特徴とする固体高分子型燃料電池用膜電極接合体。

【請求項2】前記アノード及び／又は前記カソードは、白金又は白金合金がカーボン担体に担持された触媒とスルホン酸基を有するパーカロオロカーボン重合体からなるイオン交換樹脂と前記無機化合物とを含む触媒層をしており、前記無機化合物は前記触媒層中全質量の1～50%含まれる請求項1に記載の固体高分子型燃料電池用膜電極接合体。

【請求項3】前記無機化合物は、金属酸化物、ヘテロボリ酸及び無機リン酸塩からなる群から選ばれる1種以上である請求項1又は2に記載の固体高分子型燃料電池用膜電極接合体。

【請求項4】触媒層を有するアノード及び触媒層を有するカソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置されるイオン交換膜とを備える固体高分子型燃料電池用膜電極接合体の製造方法であって、白金又は白金合金がカーボン担体に担持された触媒と、スルホン酸基を有するパーカロオロカーボン重合体からなるイオン交換樹脂と、水との接触角が10度以下である無機化合物と、を分散媒とともに混合して塗工液を調製し、該塗工液を塗工することにより層を形成して当該層を前記アノード及び前記カソードの少なくとも一方の触媒層とし、得られた触媒層を前記イオン交換膜に隣接して配置することを特徴とする固体高分子型燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

**【発明の詳細な説明】**

**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、長期に渡って高い出力電圧を得られる固体高分子型燃料電池に関する。

**【0002】**

【従来の技術】燃料電池は、原料となるガスの反応エネルギーを直接電気エネルギーに変換する電池であり、水素・酸素燃料電池は、その反応生成物が原理的に水のみであり地球環境への影響がほとんどない。なかでも電解質として固体高分子膜を使用する固体高分子型燃料電池は、高いイオン導電性を有する高分子電解質膜が開発され、常温でも作動でき高出力密度が得られるため、近年のエネルギー、地球環境問題への社会的要請の高まりとともに、電気自動車用等の移動車両や、小型コーチェネレーションシステムの電源として大きな期待が寄せられている。

【0003】固体高分子型燃料電池では、通常、固体高分子電解質としてプロトン伝導性のイオン交換膜が使用され、特にスルホン酸基を有するパーカロオロカーボン

重合体からなるイオン交換膜が基本特性に優れている。固体高分子型燃料電池では、イオン交換膜の両面にガス拡散性の電極層を配置し、燃料である水素を含むガス及び酸化剤となる酸素を含むガス（空気等）を、それぞれアノード及びカソードに供給することにより発電を行う。

【0004】近年、特に住宅用や業務用ビル市場等への燃料電池実用化の要望の高まりが加速している。これらの用途では、特に高い効率での運転が要求されるため、より高い電圧での運転が望まれている。また、固体高分子型燃料電池では、電解質膜の導電性を確保するために、電解質膜を加湿する必要があるが、燃料電池システム全体の効率の点から低加湿での運転が要求されている。

【0005】通常、固体高分子型燃料電池に使用される電極は、イオン交換樹脂で被覆された触媒担持カーボン粒子を含有する触媒層と、この触媒層に反応ガスを供給するとともに触媒層において発生する電荷を集電するガス拡散層とから構成されている。そしてこの触媒層内には、上記の構成材料となるカーボン担体に触媒を担持した触媒粒子の二次粒子同士間に形成される微小な細孔からなる空隙部が存在しており、この空隙部が反応ガスの拡散流路として機能している。

【0006】従来の固体高分子型燃料電池においては、高分子電解質膜及び触媒を被覆するイオン交換樹脂が乾燥すると含水率が低下し、結果として伝導度の低下を引き起こすため、発電におけるエネルギー効率が低下する問題があった。燃料電池システム全体の効率の点からは、膜電極接合体に対して低加湿での運転が望まれているが、この場合高分子電解質膜及び触媒を被覆するイオン交換樹脂の乾燥が起こりやすく、発電におけるエネルギー効率が低下する要因となっていた。特に、露点の低い低加湿のガスを供給し続けて長期に渡って運転する場合には、上述の乾燥の程度は経時に大きくなり、発電特性が初期から経時に低下していくため、深刻な問題となっていた。

**【0007】**

【発明が解決しようとする課題】特開平10-334922には、燃料電池の発電初期特性を向上させるため、液体の硫酸水溶液を触媒層に含浸させる方法が開示されている。また、特開平11-45733には、親水性金属酸化物を含む層をカソード触媒層と支持層としてのガス拡散層との間に設けて、電池から排出される水の量を低減させる方法が開示されている。しかし、いずれも初期の発電特性は改善されているものの、長期に渡って安定した高いエネルギー効率で発電特性を維持するには不十分であり、住宅用や業務用ビル市場等への燃料電池実用化にあたっては大きな問題となっていた。

【0008】そこで本発明は、住宅用や業務用ビル市場等へ燃料電池を実用化するにあたっても十分に高いエネ

ルギ効率での発電を可能にするために、カソード側に露点の低いガスを供給し発電する条件（以下、低加湿運転という）においても、固体高分子電解質膜及び触媒層に用いられる触媒被覆用のイオン交換樹脂、電解質膜の経時的な乾燥を抑制し、長期に渡って安定した発電特性を維持することが可能な固体高分子型燃料電池用膜電極接合体を提供することを目的とする。

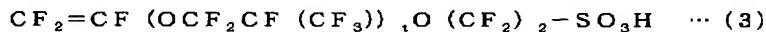
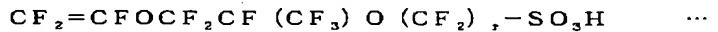
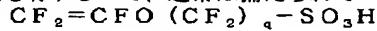
#### 【0009】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明は、アノード及びカソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置されるイオン交換膜とを備える固体高分子型燃料電池用膜電極接合体において、前記アノード及び／又は前記カソードには、水との接触角が10度以下である無機化合物が含まれることを特徴とする固体高分子型燃料電池用膜電極接合体を提供する。

【0010】また、本発明は、触媒層を有するアノード及び触媒層を有するカソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置されるイオン交換膜とを備える固体高分子型燃料電池用膜電極接合体の製造方法であって、白金又は白金合金がカーボン担体に担持された触媒と、スルホン酸基を有するパーカロオロカーボン重合体からなるイオン交換樹脂と、水との接触角が10度以下である無機化合物と、を分散媒とともに混合して塗工液を調製し、該塗工液を塗工することにより層を形成して当該層を前記アノード及び前記カソードの少なくとも一方の触媒層とし、得られた触媒層を前記イオン交換膜に隣接して配置することを特徴とする固体高分子型燃料電池用膜電極接合体の製造方法を提供する。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を図1に示す。図1は本発明の膜電極接合体の実施様態を含む固体高分子型燃料電池のセルを示す図である。膜電極接合体は、固体高分子電解質膜1と、この電解質膜1の膜面に密着したアノード触媒層2及びカソード触媒層3と、これら各触媒層に密着したガス拡散層4、4' とガスシール体6により構成される。アノードはアノード触媒層2とガス拡散層4から構成され、カソードはカソード触媒層3とガス拡散層4' とから構成される。ガス拡散層4、4' は通常多孔性の導電性基材からなり、必ずしも備えられていないてもよいが、触媒層へのガスの拡散を促進し、集電体の機能も有するので、通常は備えられて



【0017】アノード触媒層2及びカソード触媒層3は、後述するガス拡散層4、4' と固体高分子電解質膜1との間に配置される。アノード触媒層2には、例えば、白金とルテニウムの合金をカーボン材料に担持した担持触媒とスルホン酸基を有するパーカロオロカーボン

いることが好ましい。

【0012】膜電極接合体の外側にはガス流路5aとなる溝が形成されたセパレータ5が配置されている。アノード側には、セパレータの溝を介して、例えばメタノールや天然ガス等の燃料を改質して得られる水素ガスが供給されるが、この改質には通常、250～300℃程度の温度が必要である。その際の排熱を利用すれば高温で加湿して露点の高い水素ガスを供給できるため、アノード側の方がカソード側よりもシステム的により高温で加湿を行いやすい。したがって一般に特にシステム全体の効率のため低加湿の（露点の低い）ガスの供給が望まれるカソードに特に本発明における接触角が10度以下の無機化合物を含有させることが好ましい。

【0013】一方、露点の高いガスを供給しやすいアノードでも、反応により水素が酸化されてプロトン(H<sup>+</sup>)を生成し、該水素イオンが膜を透過してカソードに移動する際に水和水（電気浸透水）を伴うので乾燥しやすい。したがって、アノードに接触角が10度以下の化合物を含有させることも膜電極接合体の乾燥の防止には有効である。

【0014】固体高分子電解質膜1は、スルホン酸基を有するパーカロオロカーボン重合体からなり、アノード触媒層で生成するプロトンを膜厚方向に沿ってカソード触媒層へ選択的に透過させる役割を有している。また、固体高分子電解質膜1は、アノードに供給される水素とカソードに供給される酸素が混じり合わないようにするための隔膜としての機能も有している。このスルホン酸基を有するパーカロオロカーボン重合体としては、  

$$CF_2 = CFO (OCF_2 CFX)_m - OP - (CF_2)_n - SO_3H$$

で表されるパーカロビニル化合物（mは0～3の整数を示し、nは1～12の整数を示し、pは0又は1を示し、Xはフッ素原子又はトリフルオロメチル基を示す。）に基づく重合単位と、テトラフルオロエチレンに基づく重合単位とからなる共重合体であることが好ましい。

【0015】上記フルオロビニル化合物の好ましい例としては、下記式(1)～(3)で表される化合物が挙げられる。ただし、下記式中、qは1～8の整数、rは1～8の整数、tは1～3の整数を示す。

#### 【0016】

##### 【化1】

… (1)

… (2)

… (3)

重合体を含んで構成され、カソード触媒層3は、白金又は白金合金をカーボン材料に担持した担持触媒とスルホン酸基を有するパーカロオロカーボン重合体とを含んで構成される。上記、担持触媒に使用される担体のカーボン材料としては、細孔の発達したカーボンブラックや活

性炭等が好ましく使用できる。カーボンブラックとしては、チャンネルブラック、ファーネスブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック等が挙げられ、また、活性炭は、種々の炭素原子を含む材料を炭化、賦活処理して得られる。

【0018】本発明では、アノード及びカソードの少なくとも一方の触媒層中に、水との接触角が10度以下である無機化合物が含まれる。当該水との接触角が10度以下である無機化合物は、触媒層中に触媒層全質量の1～50%含まれることが好ましく、特に5～30%含まれることが好ましい。1～50%の範囲であれば、例えば燃料となるガス（酸素を含むガス又は水素を含むガス）を加湿して外部から供給した場合に、その加湿水を効率よく保持できる。また、カソード触媒層においては、アノード触媒層からプロトンとともに移動する電気浸透水やカソード触媒層中で水素と酸素の反応により生成する水に対して充分な保水効果が得られる。

【0019】上記無機化合物の触媒層中の含有率が1%未満の場合、上述したような保水効果を十分に得ることができず、また50%よりも多い場合には、触媒層中の上記化合物の比率が高すぎて触媒層の抵抗が高くなり、セル電圧が低下するおそれがある。

【0020】本発明で使用される水との接触角が10度以下である無機化合物としては、例えば、金属酸化物（ $TiO_2$ 、 $SiO_2$ 等）、ヘテロポリ酸、無機リン酸塩（ $Zr(HPO_4)_2$ 、 $(ZrO)_2(HPO_4)_2$ 等）等が好ましく挙げられ、特に固体高分子型燃料電池の作動条件下で安定して耐酸化性に優れる材料が好ましい。また、アノードで生成するプロトン（ $H^+$ ）は電気浸透水を伴って、膜を透過してカソードに移動するので、プロトンの移動を阻害しない材料であることが好ましく、さらには、プロトンの移動を助長するイオン交換能を有する化合物であればより好ましい。具体的には無機イオン交換体、無機リン酸塩が好ましい。なかでも、リン酸ジルコニウム及びポリリン酸ジルコニウムは、結晶構造が層状であり、その層間に水分子を取り込むことができるので特に好ましい。

【0021】上述の水との接触角が10度以下である無機化合物を触媒層中に含有させる方法としては、白金担持触媒又は白金合金担持触媒とスルホン酸基を有するパーカーフルオロカーボン重合体と上記化合物と分散媒とを混合することにより触媒分散液を調製し、これを用いて触媒層を形成する。具体的には触媒分散液をイオン交換膜の膜面に塗布、噴霧等の手法により触媒層を形成したり、別途用意した基板上に触媒分散液を塗工して形成した層をイオン交換膜上に転写する方法が挙げられる。触媒分散液を調製する際は攪拌してもよいし、触媒を粉碎しながら混合してもよい。そうすることにより、水との接触角が10度以下である化合物を分散性よく触媒層中に含有させることができる。また、触媒分散液には、必

要に応じて撥水剤、造孔剤、増粘剤、希釈溶媒等を加えてもよい。

【0022】ガス拡散層4、4'は、通常カーボンペーパーやカーボンクロス等の導電性の多孔質シートからなる。このガス拡散層4、4'は、触媒層とセパレータ5との間に介在されている。上記ガス拡散層としては、カーボンペーパーやカーボンクロス上にフッ素樹脂で撥水処理を行った材料等も好ましく使用できる。なお、本明細書ではガス拡散層を有する場合はガス拡散層と触媒層とを合わせて電極というものとする。

【0023】本発明では、アノード触媒層及び／又はカソード触媒層中に、水との接触角が10度以下である無機化合物を含むが、水の接触角の物理化学的な意味は以下のとおりである。固体表面で液体が濡れるか否かは、液体分子間の相互作用と液体／固体分子間の相互作用の大小関係で決定される。液体分子間の相互作用よりも液体／固体分子間の相互作用が大きければ、液体は固体表面で濡れ広がる。液体が固体表面に置かれた時、どういう平衡状態で静止するかを示す尺度として接触角がある。接触角とは液滴端での接線と固体表面との角度であり、液体、固体の表面張力及び液体、固体の界面張力と下記に示すYoungの式（a）： $\gamma_s = \gamma_L \cos \theta + \gamma_{SL}$  によって関係づけられるものである。

【0024】ここで、 $\theta$ は接触角、 $\gamma_s$ 、 $\gamma_L$ はそれぞれ固体、液体の表面張力、 $\gamma_{SL}$ は液体／固体の界面張力を示す。液体と固体の接触角が小さいほど液体は固体表面で濡れ広がり、液体／固体分子間の相互作用が大きいことを示す。すなわち、物質の水の接触角とは、その物質と水の相互作用の大きさを示すものであり、物質の親水性を定義する尺度で、水の接触角 $\theta$ が小さい物質ほど親水性が高いことを意味し、水の接触角 $\theta$ が大きい物質ほど疎水性が高いことを意味する。水の接触角が10度以下の無機化合物は、親水性が高いため、触媒層中に含まれることによりその触媒層及び膜電極接合体全体が保水性に優れ乾燥しにくくなる。特に水の接触角が8度以下の無機化合物が触媒層に含まれるとより好ましい。さらに、触媒層を有する電極中に長期にわたって安定に保持され水とともに排出されないように、上記無機化合物の接触角は2度以上であることが好ましい。

【0025】この接触角を測定する方法としては、粉体（固体）を錠剤成型しその上に置かれた液滴の接触角を直接する「液滴法」、粉体を液体中に分散した時に発生する熱量を測定する「浸漬熱法」、円筒内に充填した粉体に毛管現象で吸収される液体の移動速度や移動液量を測定する「毛細管法」等がある。上記の「液滴法」の場合には、例えば、協和界面科学社製FACE自動接触角計CA-Z型等を用いて測定することができ、「毛細管法」の場合には、協和界面科学社製FACE自動粉体接触角計PHW-S型等を用いて測定することができる。本明細書における接触角は、毛細管法で測定して得られ

る数値をいう。毛細管法で測定できない、平板状の物質等の場合は例えば液滴法で測定してもよい。

【0026】水の接触角は、同じ物質でもその製造方法により数値が異なる。例えば $\text{SiO}_2$ の場合、スパッタ等により基板上に形成したものは初期の接触角は通常10度程度であるが、空気に触れるとき空気中の有機物や汚れの付着により経時に接触角は増加して20~30度程度となる。一方ソルゲル法等で作製した $\text{SiO}_2$ は非常に多孔質な構造になり、また表面に多量の水酸基を有するため長期にわたって低い水の接触角（例えば8度以下）が保てる。

【0027】本発明の膜電極接合体を備える固体高分子型燃料電池では、カソードには酸素を含むガス、アノードには水素を含むガスが供給される。具体的には、例えばガスの流路となる溝が形成されたセパレータを膜電極接合体の両方の電極の外側に配置し、ガスの流路にガスを流すことにより膜電極接合体に燃料となるガスを供給する。上述したように、本発明の膜電極接合体は、特にカソード側が低加湿運転のときに効果が高い。

【0028】本発明の膜電極接合体を製造する方法としては、イオン交換膜の上に触媒層を直接形成し必要に応じガス拡散層で挟み込む方法、カーボンペーパー等のガス拡散層となる基材上に触媒層を形成しこれをイオン交換膜と接合する方法、及び平板上に触媒層を形成しこれをイオン交換膜に転写した後平板を剥離し、さらに必要に応じガス拡散層で挟み込む方法等の各種の方法が採用できる。

#### 【0029】

【実施例】以下、本発明を具体的に実施例を用いて説明するが、本発明はこれらに限定されない。

#### 【0030】【例1】（実施例）

白金がカーボン担体に触媒全質量の5.4%含まれるように担持された触媒（田中貴金属工業社製）1.0g、リン酸ジルコニウムを0.2g（第一稀元素化学工業社製）、 $\text{CF}_2 = \text{CF}_2 / \text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2 \text{CF} (\text{CF}_3) \text{O} (\text{CF}_2)_2 \text{SO}_3 \text{H}$ 共重合体（イオン交換容量1.1ミリ当量/g乾燥樹脂、以下、共重合体Aという）をエタノールに分散させた固形分濃度9質量%の液（以下、共重合体Aのエタノール分散液という）7.2g及び蒸留水6.5gを混合した。この混合液をホモジナイザー（商品名：ポリトロン、キネマチカ社製）を使用して混合、粉碎させ、これを触媒層形成用塗工液aとした。ここで、この塗工液a中に含まれる触媒層を形成する材料（担持触媒、共重合体A、リン酸ジルコニウム）の含量に対するリン酸ジルコニウムの質量割合は10.8%であった。

【0031】この塗工液aを、ポリプロピレン製の基材フィルムの上にバーコータで塗工し、80℃の乾燥器内で30分乾燥させてカソード触媒層aを作製した。なお、触媒層a形成前の基材フィルムと触媒層a形成後の

基材フィルムの質量を測定することにより、触媒層aに含まれる白金の量を算出したところ、 $0.5 \text{ mg/cm}^2$ であった。

【0032】これとは別に上記リン酸ジルコニウムを自動粉体接触角計PHW-S（協和界面科学社製）を使って接触角を測定したところ、水との接触角は7度であった。また、このリン酸ジルコニウムの粉末の比表面積を窒素吸着法により測定したところ、 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0033】次に、白金一ルテニウム合金が触媒全体の53.5質量%（白金：ルテニウムが質量比で30.1:23.4）カーボン担体に担持された触媒（田中貴金属工業社製）2.0g、上記リン酸ジルコニウム0.2g（第一稀元素化学工業社製）、共重合体Aのエタノール分散液17g、及び蒸留水15gを用いて、塗工液aと同様に混合して触媒層形成用塗工液bを調製した。ここで、この塗工液bに含まれる触媒層を形成する材料（担持触媒、共重合体A、リン酸ジルコニウム）の含量に対するリン酸ジルコニウムの質量比率は、5.4%であった。

【0034】この塗工液bを塗工液aと同様にポリプロピレン製の基材フィルム上に塗工し、アノード触媒層bを作製した。アノード触媒層b中の白金一ルテニウム合金の量は $0.65 \text{ mg/cm}^2$ であった。

【0035】次に、固体高分子電解質膜として、スルホン酸基を有するパーカーフロカーボン重合体からなる厚さ $30 \mu\text{m}$ のイオン交換膜（商品名：フレミオン、旭硝子社製、イオン交換容量1.1）を使用し、この膜の両面にホットプレス法によりカソード触媒層aと、アノード触媒層bを転写して、電極面積が $25 \text{ cm}^2$ である膜・触媒層接合体を作製した。

#### 【0036】【例2】（実施例）

例1における触媒層形成用塗工液aの調製において、リン酸ジルコニウムの量を0.02gに変更した以外は塗工液aと同様にしてカソード用触媒層形成用塗工液cを調製した。このときの塗工液cに含まれる触媒層を形成する材料（担持触媒、共重合体A、リン酸ジルコニウム）の含量に対するリン酸ジルコニウムの質量割合は、1.2%であった。この塗工液cを、ポリプロピレン製の基材フィルムの上にバーコータで塗工し、80℃の乾燥器内で30分乾燥させてカソード触媒層cを作製した。触媒層cに含まれる白金の量を算出したところ $0.5 \text{ mg/cm}^2$ であった。次に、カソード触媒層として上記カソード触媒層cを用いた以外は例1と同様にして電極面積が $25 \text{ cm}^2$ である膜・触媒層接合体を作製した。

#### 【0037】【例3】（実施例）

例1における触媒層形成用塗工液aの調製において、リン酸ジルコニウムの量を0.015gに変更した以外は塗工液aと同様にしてカソード用触媒層形成用塗工液d

を調製した。このときの塗工液dに含まれる触媒層を形成する材料（担持触媒、共重合体A、リン酸ジルコニウム）の合量に対するリン酸ジルコニウムの質量割合は、0.9%であった。

【0038】この塗工液dを、ポリプロピレン製の基材フィルムの上にバーコータで塗工し、80℃の乾燥器内で30分乾燥させてカソード触媒層dを作製した。次に、カソード触媒層として上記カソード触媒層dを用いた以外は例1と同様にして電極面積が25cm<sup>2</sup>である膜・触媒層接合体を作製した。

#### 【0039】【例4】（実施例）

例1における触媒層形成用塗工液aの調製において、リン酸ジルコニウムの量を1.5gに変更した以外は塗工液aと同様にしてカソード用触媒層形成用塗工液eを調製した。このときの塗工液eに含まれる触媒層を形成する材料（担持触媒、共重合体A、リン酸ジルコニウム）の合量に対するリン酸ジルコニウムの質量割合は、47.6%であった。

【0040】この塗工液eを、ポリプロピレン製の基材フィルムの上にバーコータで塗工し、80℃の乾燥器内で30分乾燥させてカソード触媒層eを作製した。次に、カソード触媒層として上記カソード触媒層eを用いた以外は例1と同様にして電極面積が25cm<sup>2</sup>である膜・触媒層接合体を作製した。

#### 【0041】【例5】（実施例）

例1における触媒層形成用塗工液aの調製において、リン酸ジルコニウムの量を1.8gに変更した以外は塗工液aと同様にしてカソード用触媒層形成用塗工液fを調製した。このときの塗工液fに含まれる触媒層を形成する材料（担持触媒、共重合体A、リン酸ジルコニウム）の合量に対するリン酸ジルコニウムの質量割合は、52.2%であった。

【0042】この塗工液fを、ポリプロピレン製の基材フィルムの上にバーコータで塗工し、80℃の乾燥器内で30分乾燥させてカソード触媒層fを作製した。次に、カソード触媒層として上記カソード触媒層fを用いた以外は例1と同様にして電極面積が25cm<sup>2</sup>である膜・触媒層接合体を作製した。

#### 【0043】【例6】（比較例）

ゾルゲル法によって調製したSiO<sub>2</sub>粒子の表面をフッ素系シランカップリング剤で処理して得たSiO<sub>2</sub>粒子を用いた。この粒子粉末の接触角を自動接触角計PHW-Sを使って測定したところ、水との接触角は30度であった。

【0044】例1における触媒層形成用塗工液aの調製において、リン酸ジルコニウム0.2gのかわりに上記SiO<sub>2</sub>粒子0.2gを使用した以外は塗工液aと同様にしてカソード用触媒層形成用塗工液gを調製した。このときの塗工液gに含まれる触媒層を形成する材料（担持触媒、共重合体A、SiO<sub>2</sub>）の合量に対するリン酸

ジルコニウムの質量割合は、10.8%であった。

【0045】この塗工液gを、ポリプロピレン製の基材フィルムの上にバーコータで塗工し、80℃の乾燥器内で30分乾燥させてカソード触媒層gを作製した。触媒層gに含まれる白金の量を算出したところ0.5mg/cm<sup>2</sup>であった。次に、カソード触媒層として上記カソード触媒層gを用いた以外は例1と同様にして電極面積が25cm<sup>2</sup>である膜・触媒層接合体を作製した。

#### 【0046】【例7】（比較例）

10 例1における触媒層形成用塗工液aの調製及び塗工液bの調製において、リン酸ジルコニウムを添加しなかった以外はそれぞれ塗工液a及び塗工液bと同様にしてカソード用触媒層形成用塗工液h及びアノード触媒層形成用塗工液iを調製した。塗工液h及び塗工液iをそれぞれ用いて例1と同様にしてそれぞれ触媒層h及び触媒層iを作製し、触媒層hをカソード触媒層に、触媒層iをアノード触媒層に使用した以外は例1と同様にして電極面積が25cm<sup>2</sup>である膜・触媒層接合体を作製した。なお、触媒層hには白金が0.45mg/cm<sup>2</sup>、触媒層iには白金が0.6mg/cm<sup>2</sup>含まれるようにした。

#### 【0047】【例8】（実施例）

例1で使用したリン酸ジルコニウム0.2gのかわりにSiO<sub>2</sub>粒子を0.2gを使用した以外は例1と同様にしてカソード触媒層形成用塗工液jを調製した。このとき使用したSiO<sub>2</sub>粒子粉末の接触角を自動接触角計PHW-Sを使って測定したところ、水との接触角は8度であった。塗工液j中に含まれる触媒層を形成する材料（担持触媒、共重合体A、SiO<sub>2</sub>）の合量に対するSiO<sub>2</sub>の質量比率は、10.8%であった。この塗工液hを例1と同様の方法により、バーコータで塗工し、白金量が0.5mg/cm<sup>2</sup>であるカソード触媒層jを作製した。次に、カソード触媒層として上記カソード触媒層jを用いた以外は例1と同様にして電極面積が25cm<sup>2</sup>である膜・触媒層接合体を作製した。

#### 【0048】【例9】（実施例）

例1で使用したリン酸ジルコニウム0.2gのかわりにTiO<sub>2</sub>粒子を0.2gを使用した以外は例1と同様にしてカソード触媒層形成用塗工液kを調製した。このとき使用したTiO<sub>2</sub>粒子粉末の接触角を自動接触角計PHW-Sを使って測定したところ、水との接触角は7度であった。塗工液k中に含まれる触媒層を形成する材料（担持触媒、共重合体A、TiO<sub>2</sub>）の合量に対するTiO<sub>2</sub>の質量比率は、10.8%であった。この塗工液kを例1と同様の方法により、バーコータで塗工し、白金量が0.5mg/cm<sup>2</sup>であるカソード触媒層kを作製した。次に、カソード触媒層として上記カソード触媒層kを用いた以外は例1と同様にして電極面積が25cm<sup>2</sup>である膜・触媒層接合体を作製した。

#### 【0049】【例10】（比較例）

50 厚さ60μmのカーボンペーパーにポリテトラフルオロ

エチレンの水分散液を含浸させた後、炉で350℃で20分間熱処理した。次に、カーボンとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を6:4の割合でアルコールを分散媒として混合して塗工液を作製し、この塗工液を上述のカーボンペーパーに塗布し、乾燥して親水層を形成した。そして、白金担持カーボン触媒とナフィオン5%溶液（アルドリッヂ社製、スルホン酸基を有するパーカルオロカーボン重合体の溶液）を、触媒と該溶液が質量比で1:3となるように触媒と混合し、得られた塗工液を親水層の上にバーコータで塗工し、白金量が0.5mg/cm<sup>2</sup>であるカソード触媒層を形成した。このカソード触媒層を用いた以外は例1と同様にして電極面積が25cm<sup>2</sup>である膜電極接合体を作製した。

【0050】（評価）例1～9で得られた各膜・触媒層接合体を、厚さ60μmのカーボンペーパー（東レ社

製）からなるガス拡散層2枚の間に挟んで膜電極接合体をそれぞれ得た。また、例10の膜電極接合体はさらにガス拡散層で挟む操作は行わず、そのまま使用した。例1～10で得られた各膜電極接合体を発電用セルに組み込み、常圧にて、水素（利用率70%）／空気（利用率40%）を供給し、セル温度75℃において固体高分子型燃料電池の初期特性評価及び電流密度0.2A/cm<sup>2</sup>における耐久性評価を実施した。アノード側の露点は70℃、カソード側の露点は55℃となるように、それぞれ水素及び空気を加湿してセル内に供給した。表1に、例1～10の各膜電極接合体について、電流密度0.2A/cm<sup>2</sup>で連続運転したときの経過時間とセル電圧の関係を示す。

### 【0051】

【表1】

	0.2A/cm <sup>2</sup> における初期の電圧(V)	耐久性/出力電圧(V)	
		500時間後	2000時間後
例1	0.77	0.76	0.74
例2	0.75	0.74	0.74
例3	0.72	0.72	0.70
例4	0.76	0.75	0.74
例5	0.72	0.72	0.70
例6	0.71	0.68	0.65
例7	0.76	0.70	0.69
例8	0.75	0.74	0.73
例9	0.71	0.71	0.70
例10	0.72	0.68	0.64

### 【0052】

【発明の効果】本発明の固体高分子型燃料電池用膜電極接合体は、触媒層中含まれる水の接触角が10度以下である無機化合物が保水性を有するため触媒層の保水性に優れるので、露点の低い低加湿ガスを供給して反応を行う場合にも長期に渡って安定した出力特性を得ることができる。

### 【図面の簡単な説明】

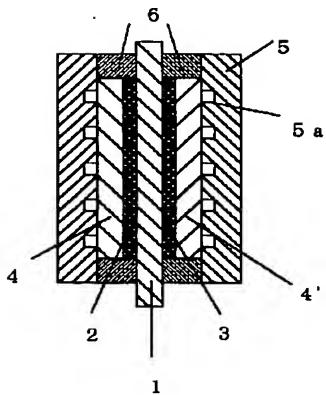
【図1】本発明の膜電極接合体の実施態様を含む固体高

分子型燃料電池のセルを示す図。

### 【符号の説明】

- 1：固体高分子電解質膜、
- 2：アノード触媒層、
- 3：カソード触媒層、
- 4、4'：ガス拡散層、
- 5：セパレーター、
- 5a：セパレーターのガス供給溝、
- 6：ガスシール体。

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS01 BB08 BB12 EE03  
EE05 EE11 EE12 EE18 HH03  
HH05  
5H026 AA06 BB04 BB08 CX05 EE05  
EE08 EE11 EE12 EE19 HH03  
HH05